

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11054112  
PUBLICATION DATE : 26-02-99

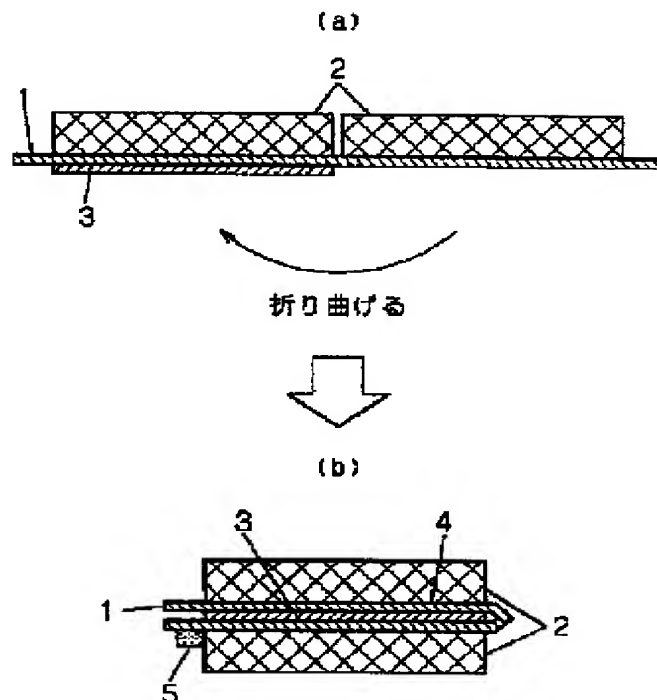
APPLICATION DATE : 31-07-97  
APPLICATION NUMBER : 09205669

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : FUJII TAKAFUMI;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
SECONDARY BATTERY



**ABSTRACT :** **PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a secondary battery having high capacity and an excellent cycle characteristic by using a negative electrode constituted by applying a negative electrode active material capable of storing and releasing a lithium ion to outside both surfaces of its current collecting bodies by sandwiching metallic lithium between plural conductive porous current collecting bodies.

**SOLUTION:** A negative electrode 4 is obtained in such a way that a negative electrode active material 2 capable of storing and releasing a lithium ion is applied to a surface of a porous current collecting body 1, and metallic lithium 3 is press-fitted to the reverse, and the metallic lithium 3 side is put on the inside, and is bent from the center. The press-fitted metallic lithium 3 is uniformly dispersed in a negative electrode active material layer 2 by passing through a pore of the porous current collecting body 1. Therefore, since the whole reverse of the porous current collecting body 1 can be used as a position to which the metallic lithium 3 is stuck, a sufficient quantity of lithium can be replenished. It is better to form the porous current collecting body 1 of conductive porous metallic foil, for example, a copper punching sheet.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54112

(43)公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 M 4/02

10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

10/40

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平9-205669

(22)出願日

平成9年(1997) 7月31日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 田中 紀子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 河村 弓子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 藤井 隆文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

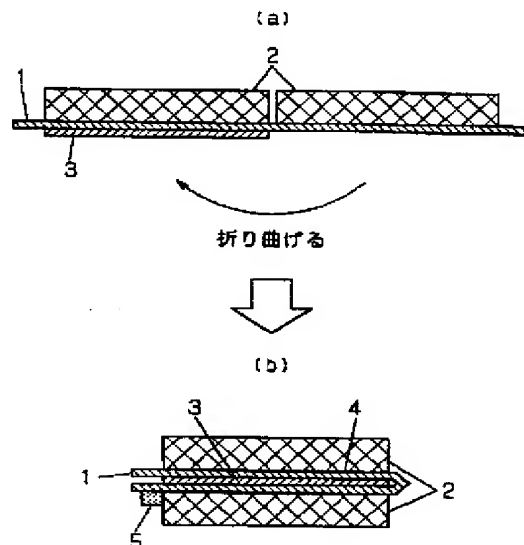
(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 負極活物質のリテンションを補い、高容量で、充放電サイクル特性に優れた非水電解液リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 2枚の導電性のパンチングシート（多孔性集電体）1の間に金属リチウム3を挟み、その両面にリチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な負極活物質を塗布して、外側両面に負極活物質層2を形成した負極4を用いる。

- 1 パンチングシート  
(多孔性集電体)
- 2 負極活物質層
- 3 金属リチウム
- 4 負極
- 5 負極リード



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と正極とを、セパレータを介して渦巻状に巻回した極板群を備え、前記負極は多孔性集電体の一方の面にリチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な材料が塗布されており、リチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な材料が塗布されていない他方の面を相互に向かい合わせるとともに、この相互に向かい合っている面の間に金属リチウムを配設した非水電解液二次電池。

【請求項2】 負極と正極とを、セパレータを介して渦巻状に巻回した極板群を備え、前記負極は1枚の多孔性集電体の一方の面にリチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な材料が塗布され、リチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な材料が塗布されていない他方の面に金属リチウムが圧着されており、前記多孔性集電体を前記リチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な材料を塗布された面が外側になるように2つに折り曲げるとともに、この折り曲げによって前記金属リチウムを、リチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な材料を塗布されていない面で挟持した非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池、特にその負極の構成に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池の負極としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵したり放出することが可能な炭素材料やリチウムの含有が可能な酸化物を用いることが知られている。しかし、これらの負極材料では充電時に反応したリチウムイオンのうち放電時には反応に寄与しないリチウムイオン、すなわち不可逆なリチウムが存在し、リチウムイオンが含まれない負極材料を用いて電池を組み立てた場合、正極中のリチウムイオンが負極に移動すると、リチウムイオンの一部が負極中で不可逆なリチウムとなってしまう、電池容量が低下していた。

【0003】この問題を解決するために、特開平4-280082号公報には、導電性で多孔性の集電体を、金属リチウムとともに負極缶および負極に密着させ、金属リチウムが多孔性の集電体の孔に埋没した形となり、常に多孔性の集電体が負極缶と負極の両方に接触しつつ金属リチウムを負極材料中に取り込ませ、不可逆なリチウム分を補う構成が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に記載した構成では負極の一端に負極缶と密着して金属リチウムを存在させているので、負極材料全体に不可逆容量に相当するリチウムを均一に拡散させて取り込ませることは困難であった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために本発明は、複数の導電性の多孔性集電体の間に金属リチウムを挟み、その多孔性集電体の外側の両面にリチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な負極活物質を塗布した構成の負極を使用して、高容量と優れたサイクル特性を有する非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明は各請求項に記載した形態によって実施できるものであり、請求項1記載のように、負極は、複数の導電性の多孔性集電体の間に金属リチウムを挟み、その負極の外側の両面にリチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な負極活物質を塗布した構成をもつものとしたものである。すなわち、極板断面の構造は図1(b)に示すように中央に金属リチウムを配設し、外側両面に導電性の多孔性集電体を設け、さらにその多孔性集電体の外側両面に負極活物質が塗布形成されている。ここで、多孔性集電体の孔には負極活物質が充填されている。この負極は、リチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な負極活物質を、多孔性集電体の表面に塗着し、裏面には金属リチウムを圧着し、図1(a)に示すように金属リチウム側を内側にして中央から折り曲げることにより得られる。圧着した金属リチウムは、この多孔性集電体の孔を通して負極活物質内に均一に拡散される。従ってリチウムを貼り付ける位置として、多孔性集電体の裏面全体が使用可能であるため、充分な量のリチウムを補うことができる。

【0007】そして本発明における負極の集電体は一実施の形態として、導電性の多孔性金属箔を使用することができる。その場合、多孔性金属箔の厚みは100 $\mu$ m以下で平均孔径3mm以下、空孔率10%以上の孔を有する、例えば銅製のパンチングシートやエキスパンドメタルなどにするとよい。しかし前記銅製のパンチングシートやエキスパンドメタルは1つの実施の形態であって、厚みとか平均孔径ならびに空孔率の前記条件が満たされれば銅製でなくても他の金属が使用できる。

【0008】また、本発明における負極活物質としては、実施の形態としてリチウムを吸蔵したり放出することができる炭素材料、酸化物、金属、合金、硫化物、炭化物、またはそれらを混合したものなどがあげられるが、リチウムを吸蔵したり放出する材料であれば前記した材料に特に限定する必要はない。

【0009】また、本発明に使用する金属リチウムは、実施の形態として厚み500 $\mu$ m以下のフープとし、多孔性集電体の全面あるいは一部分に貼り付けることができる。ただし厚みを500 $\mu$ m以下のフープとすることによって本発明が限定されるものではない。

## 【0010】

【実施例】以下、図面とともに本発明の実施例を説明

し、比較例との性能比較をする。

【0011】(実施例1) コークスを700℃で焼成して得た負極活物質とスチレンブタジエンゴム系結着剤を重量比で95:3.5の割合で混合したペーストを、図1に示す厚み10μm、孔径0.3mm、空孔率35%の銅製のパンチングシート1の片面に塗着、乾燥、圧延した後、所定の大きさに切断した。負極活物質はパンチングシート1の孔部にも充填されているが、パンチングシート1の片面に負極活物質層2が形成される。次に、厚み150μmの金属リチウム3のフープを上記パンチングシート1の裏面の長さ方向において半分の部分に圧着した。そして、これを図1に示すように、金属リチウム3を内側に挟み込むように任意の箇所から折り曲げ、図1に示した断面構成の負極4を作成した。5は負極リードを示す。

【0012】図2に円筒形電池の断面図を示す。図において、正極6は $\text{LiCoO}_2$ 活物質に、導電材としてカーボンブラック、結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性ディスパージョンを重量比で100:2.5:7.5の割合で混合したものをアルミニウム箔基材に両面塗着、乾燥、圧延した後、所定の大きさに切断してチタン製の正極リード7をスポット溶接した。負極4は前記手順で作成して銅製の負極リード5をスポット溶接している。8はポリプロピレン製の微孔性フィルムからなるセパレータで、正極6と負極4をセパレータ8を介して渦巻状に巻回して極板群を構成する。極板群の上下にそれぞれポリプロピレン樹脂製の絶縁板9、10を配して鉄にニッケルメッキしたケース11に挿入し、正極リード7をチタン製の封口板12に、負極リード5をケース11の底部にそれぞれスポット溶接した後、電解液を注入し、ガスケット13を介して、電池を封口して完成電池とする。この電池の寸法は直径17mm、高さ50mm

である。14は正極端子であり、負極端子は電池のケース11がこれを兼ねている。電解液はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比1:3で混合し、6フッ化リン酸リチウムを1.5モル/立方デシメートルで溶解したものをを用いた。この電池を電池Aとした。

【0013】(比較例1) コークスを700℃で焼成して得た負極活物質を用い、実施例1と同様に銅製のパンチングシートの片面に塗着、乾燥、圧延した後、所定の大きさに切断した。パンチングシートの裏面には金属リチウムを圧着せず、裏面を内側にして中央から折り曲げ、負極板を作成した。このように金属リチウムが存在していないこと以外は実施例1と同様に構成して円筒形電池を試作し、比較電池Aとした。

【0014】(実施例2) 負極活物質に、球状黒鉛に $\text{SnO}_2$ を重量比50:50で混合したものをを用い、導電性の多孔性集電体として厚み100μm、50メッシュの銅製のエキスパンドメタルを用い、厚み80μmの金属リチウムフープを前記多孔性集電体の裏面全面に圧着したこと以外は実施例1と同様の円筒形電池を試作し、電池Bとした。

【0015】(比較例2) 金属リチウムフープを多孔性集電体の裏面に圧着しないこと以外は実施例2と同様の円筒形電池を試作し、比較電池Bとした。

【0016】これらの電池について、0.2C定電流充放電サイクル試験を行った。充電上限電位は4.2V、放電下限電位を3.0Vとした。表1にそれぞれの電池の1サイクル目充電容量、1サイクル目放電容量、500サイクル目放電容量を示した。

【0017】

【表1】

容量(mAh)	1サイクル目		100サイクル目
	充電容量	放電容量	放電容量
電池A	857	851	845
比較電池A	865	369	307
電池B	830	823	820
比較電池B	838	477	412

【0018】1サイクル目の充電容量はいずれの電池も同等であるが、1サイクル目の放電以降、本発明の電池A、Bは比較電池A、Bより高容量で、充放電サイクル特性も優れた結果が得られた。

【0019】なお、本実施例においては正極に $\text{LiCoO}_2$ を用いたが、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ など他のLi含有酸化物を用いても同様の効果が得られた。多孔性集電体の材質としては銅以外にチタン、ニッケルな

どでも同様の効果が得られた。また負極活物質としてあげられる炭素材料は黒鉛化材料、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素などでも同様の効果が得られ、その他、酸化物、金属、合金、硫化物、炭化物、またそれらを混合したものにおいても同様の効果が得られた。

【0020】

【発明の効果】以上のように本発明により、リチウムイオンを吸蔵したり放出することが可能な負極活物質を、

導電性の多孔性集電体の片面に塗着し、他面には金属リチウムを圧着し、金属リチウム側を内側にして金属リチウムを多孔性集電体で挟持する構成とされた負極を用いることにより、高容量で充放電サイクル特性に優れた非水電解液リチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) 本発明の負極を構成する前の断面構成図  
(b) (a) に示す負極を折り曲げた負極の断面構成図

【図2】 本発明の負極を用いた円筒形電池の縦断面図

【符号の説明】

1 バンチングシート (多孔性集電体)

2 負極活物質層

3 金属リチウム

4 負極

5 負極リード

6 正極

7 正極リード

8 セパレータ

9, 10 絶縁板

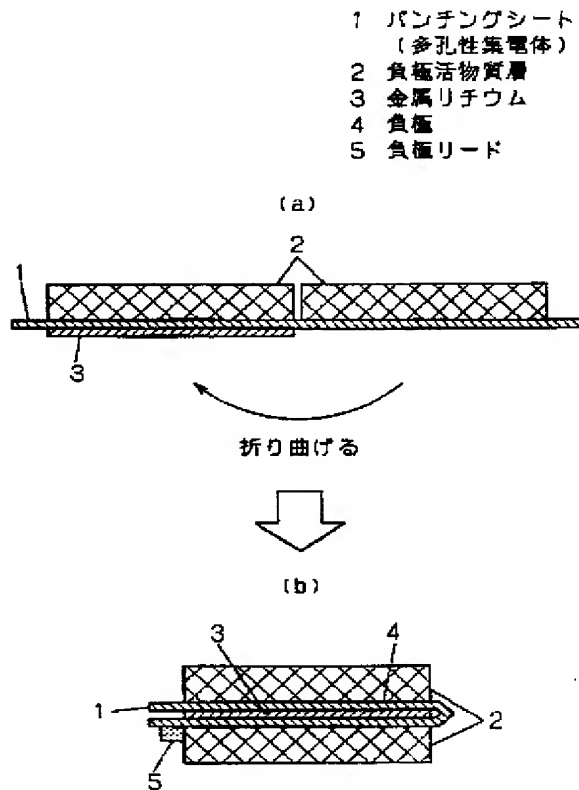
11 ケース

12 封口板

13 ガスケット

14 正極端子

【図1】



【図2】

